

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06275548 A**(43) Date of publication of application: **30 . 09 . 94**

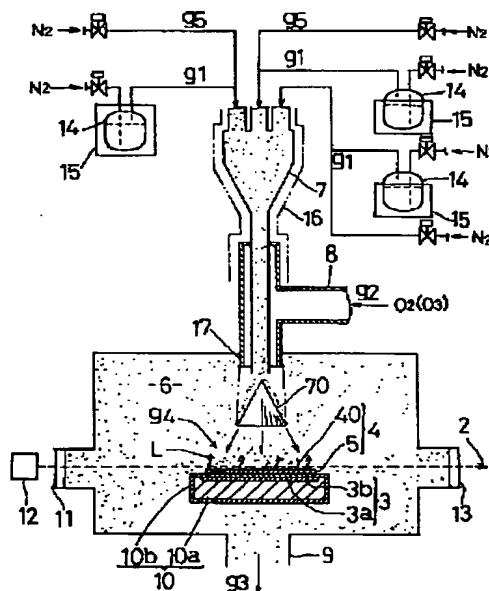
(51) Int. Cl

**H01L 21/205**  
**H01L 21/316**(21) Application number: **05330674**(22) Date of filing: **27 . 12 . 93**(30) Priority: **25 . 01 . 93 JP 05 9669**(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**(72) Inventor:  
**INOUE NAOKI**  
**NAKAOKA HARUYUKI**  
**AZUMA HIDEKI**  
**YANAGISAWA TORU**  
**MORIKAWA SHIGERU**  
**KOBAYASHI TAKASHI**  
**SAEKI NOBORU**  
**SAKAI HISASHI****(54) FORMATION OF CVD THIN FILM****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a CVD thin film forming method by which the oxide of the element constituting a substrate is not formed on the surface of the substrate.

**CONSTITUTION:** In the method by which a metal oxide thin film 4 is formed on a substrate 3 set in a thin film forming chamber 6 by supplying a plurality of kinds of metallic compound gas g1 and oxidizing gas g2 to the chamber 6, only the metallic compound gas g1 containing a metal in molecules is supplied to the chamber 6. The thin film 4 is formed through a first process in which the metallic compound gases g1 are made to adapt themselves to the substrate 3 and second process in which the thin film is formed by supplying the metallic compound gases g1 and oxidizing gas g2 to the chamber 6 successively to the first process.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-275548

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/205

21/316

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

X 7352-4M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-330674

(22)出願日 平成5年(1993)12月27日

(31)優先権主張番号 特願平5-9669

(32)優先日 平5(1993)1月25日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 井上 直樹

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 中岡 春雪

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 東 秀樹

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 弁理士 北村 修

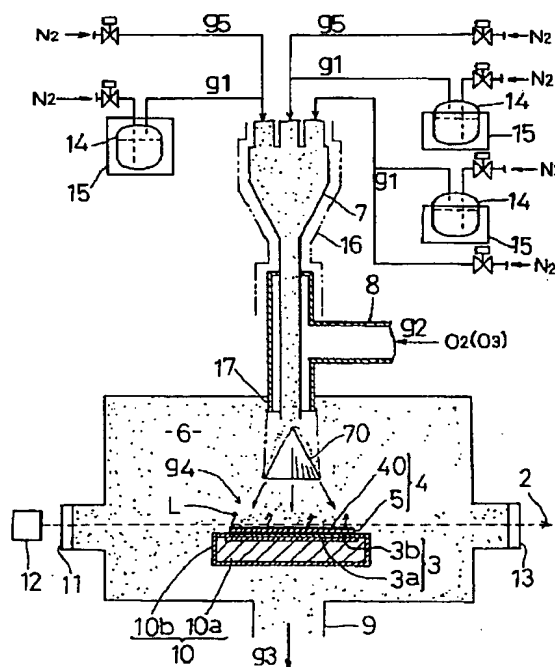
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 CVD薄膜形成方法

(57)【要約】

【目的】 基板面上に基板を構成する元素の酸化物を形成しないCVD薄膜形成方法を得る。

【構成】 複数種の金属化合物ガスg1と酸化性ガスg2とを薄膜形成室6内に供給し、前記薄膜形成室6内に配設された基板3上に金属酸化物薄膜4を形成するCVD薄膜形成方法において、金属を分子内に有する金属化合物ガスg1のみを前記薄膜形成室6内に供給して、基板3と複数種の金属化合物ガスg1とを馴染ませる第一工程と第一工程に引き続いて薄膜形成室6内に、複数種の金属化合物ガスg1と酸化性ガスg2を供給して薄膜を形成する第二工程を備えて、薄膜の形成をおこなう。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数種の金属化合物ガス（g1）と酸化性ガス（g2）とを薄膜形成室（6）内に供給し、前記薄膜形成室（6）内に配設された基板（3）上に金属酸化物薄膜（4）を形成する CVD 薄膜形成方法であって、

酸素を分子内に有する金属化合物ガス（g1）のみを前記薄膜形成室（6）内に供給して、前記基板（3）と前記金属化合物ガス（g1）とを馴染ませる第一工程と、前記第一工程に引き続いて前記薄膜形成室（6）内に、前記複数種の金属化合物ガス（g1）と前記酸化性ガス（g2）を供給して薄膜を形成する第二工程を備えた CVD 薄膜形成方法。

【請求項 2】 前記第一行程において、高融点金属を含有する前記金属化合物ガスを先に供給して前記基板表面上に熱拡散防止層（51）を形成した後、前記複数種の金属化合物ガスのみを供給して、結晶成長のための初期核層（52）を形成する請求項 1 記載の CVD 薄膜形成方法。

【請求項 3】 前記熱拡散防止層（51）が酸化チタン（ $TiO_2$ 、 $a=1.0 \sim 2.0$ ）層であるとともに、前記初期核層（52）が鉛とチタンの複合酸化物（ $Pb_xTi_yO_z$ 、 $x=0 \sim 1.0$ 、 $y=0 \sim 1.0$ 、 $z=1.0 \sim 3.0$ ）である請求項 2 記載の CVD 薄膜形成方法。

【請求項 4】 前記複数種の金属化合物ガス（g1）が、金属元素として鉛（Pb）、バリウム（Ba）、ストロンチウム（Sr）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）から選ばれる一種以上の金属元素を含む有機金属化合物ガスで、前記酸化性ガスが酸素又はオゾンであり、前記金属酸化物薄膜がペロブスカイト構造を有する強誘電体薄膜である請求項 1 記載の CVD 薄膜形成方法。

【請求項 5】 前記薄膜形成室（6）に、前記薄膜形成対象の基板上方の空間にレーザー光（2）を照射するレーザー光照射手段（12）を備え、薄膜形成用のエネルギーが前記レーザー光（2）からも供給される請求項 1 記載の CVD 薄膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学気相成長法によるペロブスカイト型酸化物からなる金属酸化物薄膜の製造方法に関し、さらに詳細には、複数種の金属化合物ガスと酸化性ガスとを薄膜形成室内に供給し、薄膜形成室内に配設された基板上に金属酸化物薄膜を形成する CVD 薄膜形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の薄膜形成においては、薄膜形成室に原料ガスとしての金属化合物ガスと酸化性ガスとを同時に供給して、薄膜形成室内に配設された基板

上に所望の金属酸化物薄膜を形成していた。この場合、従来、成膜のためのエネルギーの供給は、加熱によるものであった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような成膜過程において、成膜初期段階から金属化合物ガスのみならず酸化性ガスを供給すると、基板を構成する材料が拡散し、また酸化性ガスの酸素と反応し、酸化物を形成することがあった。例えば基板がシリコン基板であり酸化性ガスが酸素である場合は、シリコン基板上に白金（Pt）電極が形成されている場合においても、白金上にシリコンが拡散溶出（酸素が拡散浸透）し、酸化シリコン（ $SiO_2$ ）を生成することがあった。このような生成物が形成されると、薄膜としてペロブスカイト型構造をした PZT 薄膜等を成長させる場合に、大きな問題となった。また、成膜を加熱のみで行う場合、加熱の時間的・空間的制御が不可能なため、複合金属酸化物であるペロブスカイト型化合物（ $ABO_3$ 、 $ABCO_3$ 、ただし A、B、C は金属元素、O は酸素）の酸素原子の欠落あるいは蒸気圧の高い金属並びに金属酸化物の拡散・脱離等により、非化学量論組成のものが得られたり、ペロブスカイト型の結晶構造にならない問題があった。従って、本発明の目的は、基板面上に基板を構成する元素の酸化物を形成せず、ペロブスカイト型の薄膜を得ることが可能な CVD 薄膜形成方法を得ることにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するための CVD 薄膜形成方法の特徴手段は、これが酸素を分子内に有する金属化合物ガスのみを薄膜形成室内に供給して、基板と金属化合物ガスとを馴染ませる第一工程と、第一工程に引き続いて薄膜形成室内に、複数種の金属化合物ガスと酸化性ガスを供給して薄膜を形成する第二工程を備えたことにある。さらに第一行程において、高融点金属を含有する前記金属化合物ガスを先に供給して基板の表面上に熱拡散防止層を形成した後、前記複数種の金属化合物ガスのみを供給して、結晶成長のための初期核を形成することが好ましい。そして、その作用・効果は以下のとおりである。

## 【0005】

【作用】この方法においては、成膜工程は第一工程と第二工程に分割され、第一工程においては酸化性ガスの供給はおこなわれない。一方、第二工程が従来おこなわれて来ている通常の成膜工程とされる。さて、第一工程においては、金属化合物ガスが分解されながら金属化合物ガス自らが含有する酸素とその金属成分とで金属酸化物が構成され、基板上に所定の金属酸化物の層が数原子層形成される。そして、この形成過程の後、第二工程において、酸化性ガスの供給状態において所望の金属酸化物を形成することが可能となる。ここで、第一工程において供給する金属酸化物ガスの種類を、前述のようにその

初期と後期とに分けておくと、第一工程初期においては基板を構成する材料元素の拡散あるいは酸化を起こさないで熱拡散防止層を形勢することができ、この工程以降において、複数の金属酸化物薄膜を構成する蒸気圧の高い金属及び金属酸化物の基板への拡散を起こさないで成膜を進めることができる。そして、第一工程後期において、第二工程で形成する所望の金属酸化物を形成するための結晶の初期核を得て、所定の結晶構造の膜を形成することができる。

#### 【0006】

【発明の効果】従って、本願の方法を採用する場合は、成膜初期工程（第一工程）において酸化性ガスが単独に供給されないため、基板面上に基板を構成する元素の酸化物を形成することなく、所望の金属酸化物層を形成することができ、これが拡散防止の熱拡散防止層として働き、蒸気圧の高い元素及びその酸化物の拡散を抑制しながら、複合酸化物の初期核を形成することができ、その結果、例えば強誘電体として好ましい性能を示すペロブスカイト型構造のPZT薄膜等を形成することが可能となった。

【0007】以上に説明した成膜においては、成膜エネルギーの供給方法を特に問うものではないが、成膜段階においてレーザー光を利用する場合には、以下のような、作用・効果を得ることができる。即ち、成膜時に基板の加熱と共にレーザー光を用いた場合、基板近傍の上部に拡散供給される金属化合物ガスが基板加熱台からの熱エネルギーとレーザーからの光エネルギーによって、原料ガスである金属酸化物ガスは励起分解され薄膜を形成する。成膜にあたっては、レーザーからのエネルギー供給によって成膜温度を従来より大幅に低下することが可能であり、蒸気圧の高い金属及び金属酸化物の膜からの脱離、基板を構成する材料元素の拡散が抑制され、組成の均一な安定した成膜が行える。結果、CVD法による薄膜形成のエネルギー源をレーザー光にした場合、レーザーの有する単色性、高密度、コヒーレント指向性等の特徴が生かされ、熱エネルギーを補助的に使用して成膜を実行することができる。よって、成膜を熱エネルギーのみで行うCVD法では熱エネルギーの時間的、空間的制御が不可能なため複合金属酸化物であるペロブスカイト型構造（ $ABO_3$ 、 $ABCO_3$ 、ただしA、B、Cは金属元素、Oは酸素）の酸素原子の不足を招くことが多く、非化学量論組成となりデバイス上の機能薄膜として採用できない組成となり易いが、このような手法を採る場合は、成膜を比較的低温で酸素の不足を招くことなく行うことが可能となり、蒸気圧の異なる複数の金属酸化物薄膜の組成、構造の安定化をもたらし、従来比較的高い成膜温度を要求されたペロブスカイト型構造の薄膜を低温で安定して得られるようになる（図5に、レーザー光を利用する本願の場合図5（イ）の結晶構造（ペロブスカイト単一相となっている）と従来の熱エネルギーの

みによる場合図5（ロ）の結晶構造（バイロクロア構造となっている）とのX線回折パターンの相違を示している）。

#### 【0008】

【実施例】本願の実施例を図面に基づいて説明する。図1にCVD薄膜形成装置1の構成が示されている。このCVD薄膜形成装置1は、所謂レーザーCVD薄膜形成装置であり、加熱体により供給される熱エネルギーと、レーザー光2によって供給されるエネルギーにより金属化合物ガスの分解・励起・膜形成をおこなうものである。このレーザーCVD薄膜形成装置1は、従来の単純なCVD薄膜形成装置より低温で薄膜形成をおこなうことが可能であるため、基板3等に熱的ダメージを与えることが少なく、良好な薄膜4形成が行える利点を備えている。以下に、半導体（IC、LSI等）基板3上に、薄膜4を形成する場合を、例に採って説明する。ここで、基板3は表面に白金（Pt）薄膜3bを形成したシリコン基板3aを例にとるものとし、この基板3上に絶縁膜あるいは強誘電体膜であるPZT薄膜5（ $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ））を形成するものとする。

【0009】先ずこの装置1の構成について説明する。装置1は、その内圧を調節可能な薄膜形成室6を備えたものであり、金属化合物ガスg1が各別に供給される予混合室7と、薄膜形成室6に酸化性ガスg2である酸素もしくはオゾンを提供する酸化性ガス供給手段としての酸化性ガス供給路8と、成膜を終えたガスg3が排出されるガス排出路9を備えている。さらに、薄膜形成室6の中央部に、薄膜形成の対象となる基板3が載置される基板保持台10が備えられている。この基板保持台10は、本体部を構成するセラミックヒータ10aとこのセラミックヒータ10aの外面部を被覆する絶縁皮膜層としてのTiNのCVD皮膜層10bとから構成されている。また、基板3上の混合ガスg4を励起するレーザー光2が薄膜形成室内に導入されるレーザー光照射用窓11が設けられるとともに、このレーザー光2を発振するレーザー光照射手段としてのエキシマレーザー12が装置1の側部に備えられている。また、希釈ガスg5を供給する希釈ガス供給系が設けられるとともに、所定箇所にマスフローコントローラが備えられている。さらに、レーザー光2が、薄膜形成室6外へ導出されるレーザー光出口窓13が設けられている。

#### 【0010】装置構成の概略を箇条書きする。

|             |                |
|-------------|----------------|
| 成膜対象となる基板寸法 | 8 インチ以下        |
| 基板加熱        | 最大 700℃        |
| 到達圧力        | $10^{-7}$ Torr |
| 金属化合物ガス供給   | 3 系統           |
| 光源          | エキシマレーザー       |

【0011】以下、さらに詳細に原料ガスとしての金属化合物ガスの供給系と酸化性ガスの供給系について説明する。先ず金属化合物ガス供給系について説明すると、

これは、金属化合物ガスであるビスージビパロイルメタネート鉛 ( $Pb(DPM)_2$ )、ジルコニウム テトラ-*t*-ブトキシド ( $Zr(O-t-C_4H_9)_4$ )、及びチタニウム テトラ-*i*-プロポキシド ( $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ ) を夫々貯蔵するタンク14を備えるとともに、気化操作に必要な加熱装置15を夫々のタンク14に備えて構成されている。例えば、気化温度は記載順に、135℃、30℃、30℃に設定されて、金属化合物ガスg1が生成される。これらの有機金属化合物は常温において、液相もしくは固相を呈するとともに、分子内に酸素を有し、さらに、金属と酸素の結合を有している。この金属化合物ガスg1の搬送には不活性ガスである窒素ガス $N_2$ が使用される。さて、前述の予混合室7には、保温手段16が備えられており、この室7を金属化合物ガス夫々の気化温度よりも高く、酸素非共存下での金属化合物ガスの熱分解温度よりも低い温度(上記の金属化合物ガスの場合は、150℃前後)に維持する。一方、酸化性ガスとしては、酸素あるいはオゾン等が使用される。酸化性ガスは酸化性ガス供給路17を介して直接薄膜形成室6に導入される。そして、予混合室7と酸化性ガス供給路17の出口側で、薄膜形成室内に円錐形の分散板70が備えられている。

【0012】以上が、装置1の概要であるが、以下装置1の使用状態について説明する。基板近傍部は基板保持台10に備えられているセラミックヒータ10aにより加熱されて約500℃程度の温度域に保持され、各金属化合物ガスg1が収納されているタンク14より、予混合室7に金属化合物ガスg1が供給されて作業が進められる。この時、セラミックヒータ10aとエキシマレーザー12は常時、作動している。ここで、金属化合物ガスg1の供給は、以下に詳述する工程を経て順次おこなわれるが、レーザーCVD薄膜形成装置1による膜形成の概略を先ず説明する。供給された混合ガスg4は基板上部域に拡散供給される。一方基板保持台10からは、遠赤外線Lが前述の混合ガスg4に向けて発せられる。即ち、混合ガスg4は、この遠赤外線L及び前述のレーザー光2よりエネルギーを受けて、分解・励起され、基板3上にPZT膜5となって成長する。このとき、レーザー光2は活性酸素の形成に大きく寄与する。このようにして基板3上における膜生成をおこなうことが可能となる。

【0013】さて、本願が対象としているPZT膜5に対しては、その結晶構造がペロブスカイト型のものとバイロクロア型のものがあることが知られている。強誘電性薄膜としては前者のもののほうが好ましい。一般に前者の型の膜を得るためには、熱CVDのみでおこなう場合は、比較的高温の温度域で成膜を実行する必要があるが、上述のようにレーザーCVD方式を採用する場合は、レーザーにより成膜エネルギーが供給される点、活性酸素が生成されやすい等の点から成膜を500℃以下

でおこなうことが可能となる。これは、基板3上に形成されているA1回路への熱的影響、蒸気圧の異なる複数の金属酸化物を含む薄膜における、組成の安定(蒸気圧の高い特定の元素が気相中に脱離して、不安定な組成とならない。)等の観点から非常に好ましい。

【0014】さて、図2にも示すように、本願で得られる膜は4層構造に形成される。即ち基板表面側から、熱拡散防止層としての酸化チタン層( $TiO_2$ 、 $a=1.0\sim2.0$ )51を備えるとともに、この層51の上部側に、鉛とチタンの複合酸化物( $Pb_xTi_yO_z$ 、 $x=0\sim1.0$ 、 $y=0\sim1.0$ 、 $z=1.0\sim3.0$ )である初期核を有する初期核層52を備えるとともに、この層52の上部側に結晶構造がペロブスカイト型のPZT膜5を備えている。さらに、薄膜の表面に酸化チタン層( $TiO_2$ 、 $a=1.0\sim2.0$ )からなる保護膜40を備えている。

【0015】以下、ガスの供給に関する作業手順を図3のフローチャートに基づいて、工程順に説明する。

#1

CVD薄膜形成装置1の所定部位を減圧操作するとともに、供給配管、予混合室7、原料ガスの加熱装置15、基板保持台10を所定温度に昇温し、装置の立ち上げをおこなう。

#2

CVD薄膜形成装置1の所定部位を常圧に回復させ、基板保持台10に基板3を設置する。ここで、基板3としては、図3及び表1に示すようにSi基板の表面にSiO<sub>2</sub>層(図外)を設けたもの、さらには表面にPtスパッタ蒸着表面層(図外)を設けたものを採用した。Pt(100)、Pt(111)は夫々結晶構造の異なるものを示している。

#3

基板3を載置した後、CVD薄膜形成装置1の所定部位を減圧するとともに、反応圧力を所定圧に維持する。

#4

成膜種に従って、キャリアガス流量、希釈ガス流量、酸化性ガスである酸素流量を設定する。ここで、希釈ガスとは、 $N_2$ (窒素)ガスであり、図1のg5で示すものである。

#5

予混合室7を介して、チタニウムテトライソプロポキシド( $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ )のみを供給し、基板上にチタンの酸化膜( $TiO_2$ 、 $a=1.0\sim2.0$ )51を酸化性ガスのない状態で成膜する。

#6

次いでビスージビパロイルメタネート鉛( $Pb(DPM)_2$ )を供給し、鉛とチタンの複合酸化物( $Pb_xTi_yO_z$ 、 $x=0\sim1.0$ 、 $y=0\sim1.0$ 、 $z=1.0\sim3.0$ )を結晶の初期核を備えた初期核層52を酸化性ガスのない状態で形成する。( #5、6工程を第一工程

と呼ぶ。)

#7  
引き続き、上述の2種のガスとともに酸化性ガス(O<sub>2</sub>)を同時に供給し、通常の金属酸化物薄膜形成をおこなう。

#8  
この後、ジルコニウムテトラターシャルプトキシド(Zr(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)の供給を開始して、三種の金属化合物ガス〔ヒス-ジビパロイルメタネート鉛(Pb(DPM)<sub>2</sub>)、チタニウムテトライソプロポキシド(Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)、ジルコニウムテトラターシャルプトキシド(Zr(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)と酸化性ガス(O<sub>2</sub>)を同時に供給し、所望の膜厚に応じて通常のPZT膜5の成膜を実行する。この場合に成膜される膜厚\*

\*は250~300nm程度である。( #8工程を第二工程と呼ぶ。)

#9  
そして、成膜の最終段階において、チタニウムテトライソプロポキシド(Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)と酸素のみを供給して最表面に保護膜40(TiO<sub>2</sub>、a=1.0~2.0)を形成する。

#10  
成膜を終了し、原料の供給を停止する。

【0016】典型的なMOCVDの実施条件を表1に示した。

【0017】  
【表1】

典型的なMOCVD実施条件

|   |  |                             |
|---|--|-----------------------------|
| Pb(DPM) <sub>2</sub>                                | T <sub>b</sub> =160℃, T <sub>p</sub> =190℃, F <sub>c</sub> =0~50cc/min(N <sub>2</sub> ), F <sub>d</sub> =0~50cc/min(N <sub>2</sub> ) |                             |
| Zr(O-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> | T <sub>b</sub> =30℃, T <sub>p</sub> =100℃, F <sub>c</sub> =0~50cc/min(N <sub>2</sub> ), F <sub>d</sub> =0~50cc/min(N <sub>2</sub> )  |                             |
| Ti(O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> | T <sub>b</sub> =30℃, T <sub>p</sub> =100℃, F <sub>c</sub> =0~50cc/min(N <sub>2</sub> ), F <sub>d</sub> =0~50cc/min(N <sub>2</sub> )  |                             |
| 酸素供給: O <sub>2</sub>                                | T <sub>p</sub> =100℃, F=150cc/min  | ガス導入口: T <sub>p</sub> =170℃ |
| 全ガス流量   | 300cc/min  |                             |
| 基板種   | SiO <sub>2</sub> /Si, Pt(100)/SiO <sub>2</sub> /Si, Pt(111)/SiO <sub>2</sub> /Si   |                             |
| 基板温度  | T <sub>s</sub> =510~550℃   | 反応圧力 2.2Torr                |

T<sub>b</sub>: バブリング温度、T<sub>p</sub>: 配管温度、F<sub>c</sub>: キャリア流量、F<sub>d</sub>: 希釈ガス流量

【0018】さらに、成膜時の各金属元素及び酸化性ガスの供給状況を図4に示した。本願の成膜においては、レーザー光が成膜エネルギーの供給に使用される。従って、膜組成が安全で、均一性の優れた良質の膜が得られる。さらに、表面に保護層を形成する場合においても、レーザー光を利用することにより、安定で、均一性の良好な膜が得られる。この時、熱エネルギーの供給を停止し、レーザー光のみで保護層を形成してもよい。

【0019】図5に、本願の方法で製作されるPZT薄膜と従来の方法による薄膜のX線回折図が示されている。図5(イ)が本願のものを、図5(ロ)が従来の熱CVDによるもののX線回折図である。図5(イ)に示すものはPt/SiO<sub>2</sub>/Si基板上に、上述の方法で基板温度450℃にてPZT薄膜を形成したものであり、得られた膜はペロブスカイト単一相となっており、比誘電率も500～1000と高い値を示した。一方、図5(ロ)に示すものは、所謂熱CVD手法を採用するものであり、基板温度を450℃に設定して得られるPZT薄膜は、回折パターンより、低温で準安定相のパイロクロア構造となっていることがわかる。さらに、比誘電率も50～100と低い値であった。

【0020】〔別実施例〕本願の別実施例について以下に簡条書きする。

(イ) 上記の実施例においては、酸化性ガス供給路17を予混合室7の周部に形成し、酸化性ガスが予混合ガスをその周部より囲むようにして薄膜形成室6に供給したが、図6に示すように、予混合室7を薄膜形成室6に直結し、酸化性ガスを別部位より供給するものとしてもよい。

(ロ) さらに、図7に示すように、基板3上に予混合ガスと酸化性ガスを均等に供給するために、供給路の先端部にメッシュ等を張り巡らした均等分散装置18を備えてもよい。

(ハ) さらに上記の実施例においては、レーザー光2を金属化合物ガスの分解・励起手段として使用するレーザー\*

\*-CVD装置に、本願の発明の構成を採用する例を示したが、本願の発明は、熱エネルギーを金属化合物ガス等に供給して薄膜を形成するものに対しては、いかなるものに対しても適応することができる。こういったものの例としては、単なる熱CVD装置がある。

(ニ) さらに上記の実施例においては、Si基板上にPZT膜を形成する例について説明したが、成膜できる対象物としては、(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>系その他、タンタルを含む有機化合物等を原料とするもの等任意のものが対象になるが、要するに金属化合物ガス中に、分子内に酸素を有するものがある複数の原料を混合して成膜をおこなう場合に、本願のCVD薄膜形成装置が良好に適応できる。

【0021】尚、特許請求の範囲の項に図面との対照を便利にするために符号を記すが、該記入により本発明は添付図面の構成に限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願のCVD薄膜形成装置の構成を示す図

【図2】薄膜形成状態の断面図

【図3】成膜行程の行程図

【図4】膜を形成する金属及び酸素の供給状態のタイムチャート

【図5】膜のX線回折図

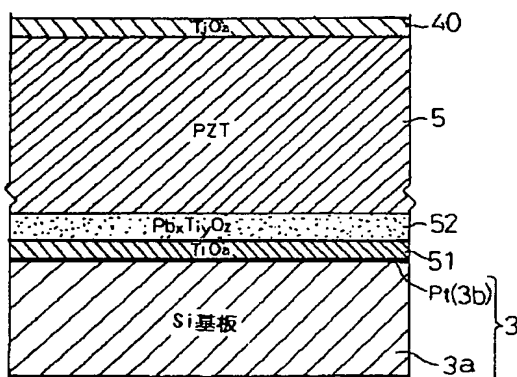
【図6】CVD薄膜形成装置の別実施構成を示す図

【図7】均等分配手段を備えた装置構成を示す図

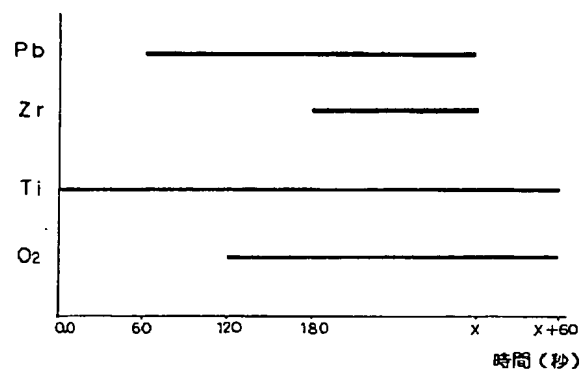
【符号の説明】

- 2 レーザー光
- 3 基板
- 4 薄膜
- 6 薄膜形成室
- 12 レーザー光照射手段
- 51 熱拡散防止層
- 52 初期核層
- g1 金属化合物ガス
- g2 酸化性ガス

【図2】

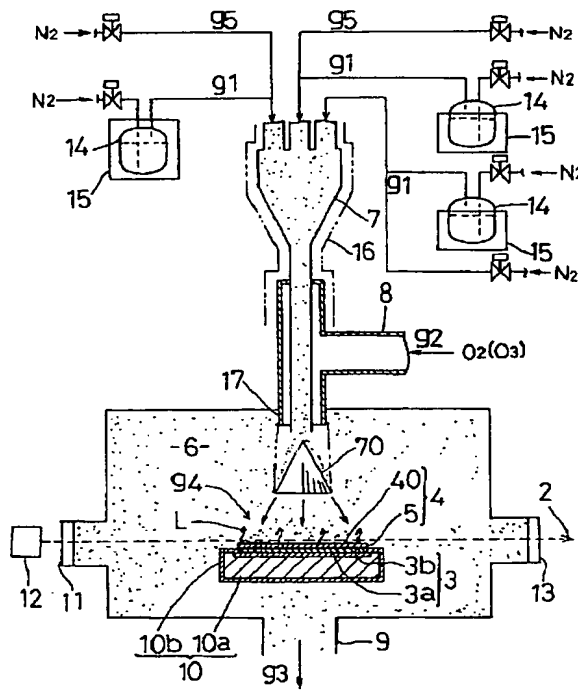


【図4】

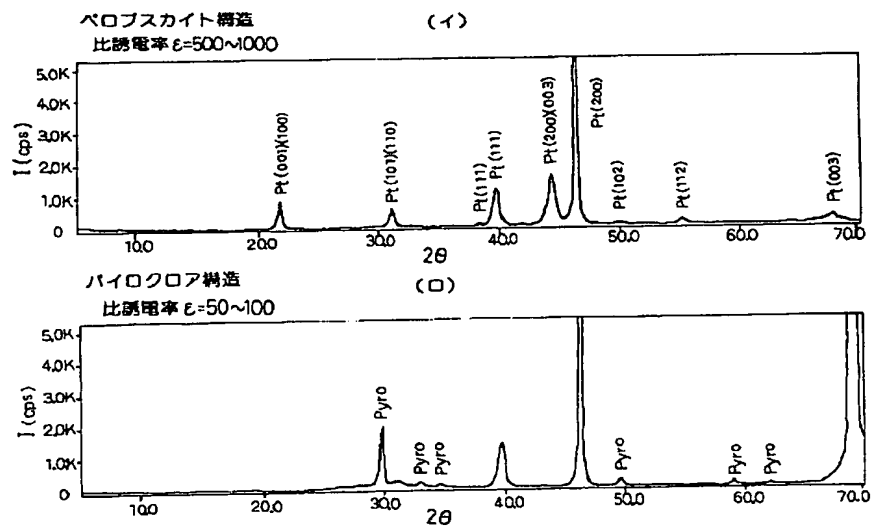




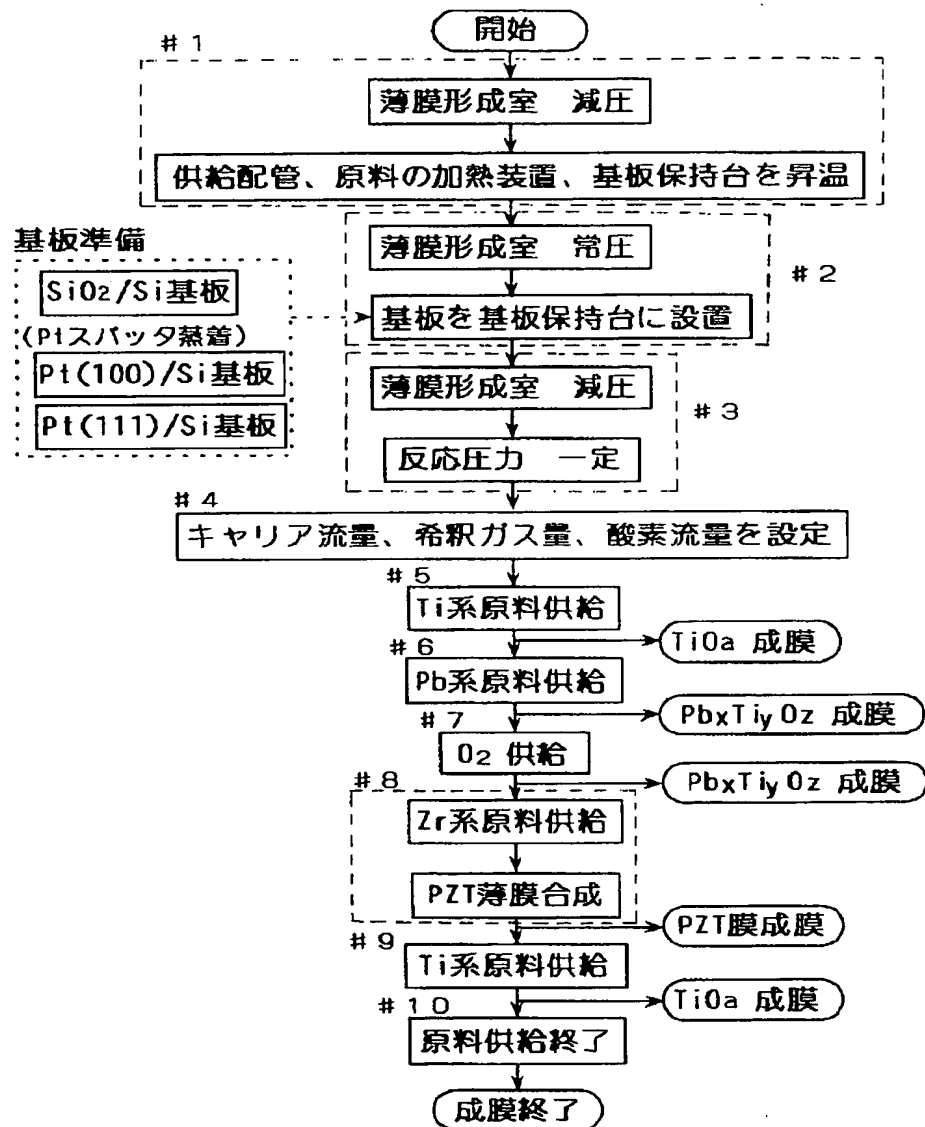
【図1】



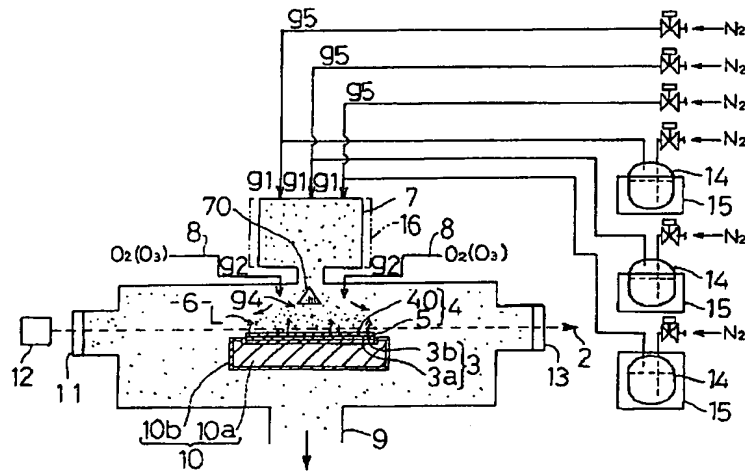
【図5】



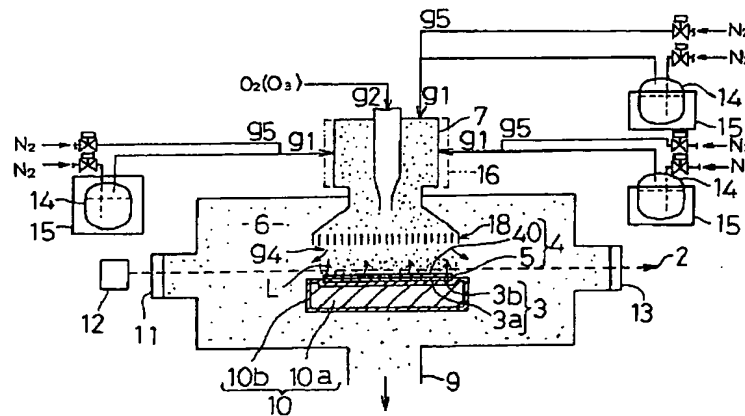
【図3】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 柳澤 徹  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 森川 茂  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会  
社関西新技術研究所内

(72)発明者 小林 孝  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会  
社関西新技術研究所内

(72)発明者 佐伯 登  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会  
社関西新技術研究所内

(72)発明者 坂井 久  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会  
社関西新技術研究所内